

Crosslinking process for adsorption of dye with spherical chitosan bead

Publication number: CN1458072 (A)

Publication date: 2003-11-26

Inventor(s): QIU MINGSHEN [CN]; LI XINGYA [CN]

Applicant(s): QIU MINGSHEN [CN]

Classification:

- **international:** *B01J20/24; C02F1/28; B01J20/22; C02F1/28; (IPC1-7): C02F1/28; B01J20/24*

- **European:**

Application number: CN20021017804 20020515

Priority number(s): CN20021017804 20020515

Abstract of **CN 1458072 (A)**

The preparation process of crosslinked spherical chitosan bead for adsorbing dye includes the following steps: dissolving chitosan in acetic acid to form chitosan solution; letting the solution stand for 24 hr; mixing the chitosan solution and tripolyphosphate solution and letting stand for 4 hr to form ionized and crosslinked chitosan bead; adding sodium hydroxide and crosslinking reagent to produce chemical crosslinking to produce crosslinked spherical chitosan bead; and vibrating the solution in water tank at 25-55 deg.c for 6 hr. The crosslinked spherical chitosan bead is used in adsorbing great amount of dye in acid or neutral waste water.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C02F 1/28

B01J 20/24



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02117804.6

[43] 公开日 2003 年 11 月 26 日

[11] 公开号 CN 1458072A

[22] 申请日 2002.5.15 [21] 申请号 02117804.6

[71] 申请人 邱明申

地址 中国台湾

共同申请人 李星迺

[72] 发明人 邱明申 李星迺

[74] 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司

代理人 曹洪进

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 10 页

[54] 发明名称 以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法

[57] 摘要

本发明公开了一种以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法, 包含: 提供几丁聚醚并将几丁聚醚溶解于醋酸中以形成几丁聚醚溶液; 完成上述几丁聚醚溶解于酸性溶液后, 将混合溶液静置约 24 小时; 将上述所备制之几丁聚醚溶液与三聚磷酸盐 (TPP; tripolyphosphate) 溶液混合, 溶液混合后静置约 4 小时以利于形成离子化交联之几丁聚醚圆珠; 将上述离子化交联之几丁聚醚圆珠产生化学交联化反应以形成交联化几丁聚醚圆珠, 其中包含加入氢氧化钠与交联化试剂, 之后此溶液于摄氏温度 25 - 55 度间之水槽中振荡 6 小时。上述交联化几丁聚醚圆珠可大量吸附酸性或中性废水中之染料。

ISSN 1008-4274

- 1、一种以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法，该方法至少包含下列步骤：
提供几丁聚醚并将该几丁聚醚溶解以形成几丁聚醚溶液；
形成几丁聚醚圆珠，将所备制之上述几丁聚醚溶液与三聚磷酸盐(TPP; tripolyphosphate)溶液混合以利于形成离子性交联几丁聚醚圆珠；及
将上述离子性交联几丁聚醚圆珠产生化学交联化反应以形成交联化几丁聚醚圆珠，其中包含加入氢氧化钠与交联剂，之后振荡此溶液于摄氏温度 25-55 度间之水槽中第一时段；及
可以将上述交联化之几丁聚醚圆珠置于具有染料之溶液中以利于吸附该染料。
- 2、根据权利要求 1 所述之以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法，其特征在于：上述之几丁聚醚溶解于醋酸中。
- 3、根据权利要求 1 所述之以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法，其特征在于：完成上述几丁聚醚溶解于酸性溶液后，将混合溶液静置约第二时段。
- 4、根据权利要求 3 所述之以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法，其特征在于：上述第二时段至少约为 6 小时。
- 5、根据权利要求 1 所述之以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法，其特征在于：上述几丁聚醚溶液与上述三聚磷酸盐(TPP; tripolyphosphate)溶液混合后静置约第三时段。
- 6、根据权利要求 5 所述之以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法，其特征在于：上述第三时段至少约为 4 小时。
- 7、根据权利要求 1 所述之以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法，其特征在于：产生上述之交联剂包含 ECH(epichlorohydrin)。
- 8、根据权利要求 1 所述之以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法，其特征在于：产生上述之交联剂包含 GA(glutaraldehyde)。
- 9、根据权利要求 1 所述之以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法，其特征在于：产生上述之交联剂包含 EGDE(ethylene glycol diglycidyl ether)。
- 10、根据权利要求 1 所述之以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法，其特征在于：上述第一时段至少约为 6 小时。
- 11、根据权利要求 1 所述之以交联化几丁聚醚圆珠吸附染料之方法，其特征在于：上述几丁聚醚圆珠可适用于酸性或中性溶液中以吸附反应性染料、酸性染料或直接性染料。
- 12、一种形成几丁聚醚圆珠之方法，该方法至少包含下列步骤：
将几丁聚醚溶解于醋酸中以形成几丁聚醚溶液，再将上述几丁聚醚溶液静

置；

将所备制之上述几丁聚醣溶液与三聚磷酸盐(TPP ; tripolyphosphate)溶液混合以利于形成离子性交联之几丁聚醣圆珠；

其中上述几丁聚醣溶液与上述三聚磷酸盐(TPP ; tripolyphosphate)溶液混合后静置约一时段。

13、根据权利要求 12 所述之形成几丁聚醣圆珠之方法，其特征在于：上述静置时段至少约为 4 小时。

14、根据权利要求 12 所述之形成几丁聚醣圆珠之方法，其特征在于：上述几丁聚醣圆珠可适用于酸性或中性溶液中以吸附反应性染料、酸性染料以及直接性染料。

15、一种形成交联化几丁聚醣圆珠之方法，该方法至少包含下列步骤：

将几丁聚醣溶解于醋酸中以形成几丁聚醣溶液，再将上述几丁聚醣溶液静置；

将所备制之上述几丁聚醣溶液与三聚磷酸盐(TPP ; tripolyphosphate)溶液混合以利于形成离子化交联几丁聚醣圆珠；

其中上述几丁聚醣溶液与上述三聚磷酸盐(TPP ; tripolyphosphate)溶液混合后静置约第一时段以形成离子化交联几丁聚醣圆珠；

将上述离子化交联之几丁聚醣圆珠产生化学交联化反应以形成交联化之几丁聚醣圆珠，其中包含加入氢氧化钠与化学交联剂，之后振荡此溶液于摄氏温度 25-55 度间之水槽中第二时段。

16、根据权利要求 15 所述之形成交联化几丁聚醣圆珠之方法，其特征在于：产生上述之化学交联剂包含 ECH (epichlorohydrin)。

17、根据权利要求 15 所述之形成交联化几丁聚醣圆珠之方法，其特征在于：产生上述之化学交联化包含 GA(glutaraldehyde)。

18、根据权利要求 15 所述之形成交联化几丁聚醣圆珠之方法，其特征在于：产生上述之化学交联剂包含 EGDE(ethylene glycol diglycidyl ether)。

19、根据权利要求 15 所述之形成交联化几丁聚醣圆珠之方法，其特征在于：上述几丁聚醣圆珠可适用于酸性或中性溶液中以吸附反应性染料、酸性染料以及直接性染料。

20、一种几丁聚醣圆珠吸附剂，其特征在于：以交联化几丁聚醣备置，其中交联剂选用 ECH、GA、EGDE 之一，上述几丁聚醣圆珠吸附剂可适用于酸性或中性溶液中以吸附反应性染料、酸性染料或直接性染料。

21、根据权利要求 20 所述之几丁聚醣圆珠吸附剂，其特征在于：几丁聚醣圆珠吸附剂之平均直径大于 680 微米。

以交联化几丁聚醣圆珠吸附染料之方法

技术领域

本发明涉及一种染料吸附之方法，特别是一种利用交联化几丁聚醣圆珠 (cross-linked chitosan beads) 吸附水溶液中染料之方法。

背景技术

在现今工业中废水的处理十分重要，特别是环保意识的抬头以及环保法规之日趋严格，因此染料之废水处理益趋重要。目前部分工业如染料业、纺织原料、皮革、纸张、塑胶、等等之废水包含各种之合成染料。残存于水中之少量染料很可能危害到生物之健康以及造成环境之污染。因此，从工业废水中将染料从中吸附已经变成一种十分重要之废水处理项目。目前包含许多种物理性或化学性之处理方式，其中吸附方法是其中比较有效之方法之一。例如有采用活性碳吸附染料以降低水溶液中染料之浓度，参阅 Allen, S.J., 1996. Types of adsorbent materials. In: McKay, G. (Ed.), Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. CRC, Boca Raton, USA, pp. 59-97。利用泥碳吸附方法如 Ramakrishna, K.R., Viraraghavan, T., 1997. Dye removal using low cost adsorbents. Wat. Sci. Tech. 36, 189-196 以及 Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70, 115-124。利用几丁质(chitin)吸附染料，参阅 McKay, G., Blair, H.S., Gardner, J.R., 1983. Rate studies for the adsorption of dyestuffs on chitin. J. Colloid and Interface Sci. 95, 108-119 或 Juang R.S., Tseng, R.L., Wu, F.C., Lee, S.H., 1997. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. J. Chem. Technol. Biotechnol. 70, 391-399。此外也包含以硅土吸附之方法可以参阅 McKay, G., 1984. Analytical solution using a pore diffusion model for a pseudo irreversible isotherm for the adsorption of basic dye on silica. AIChE J. 30, 692-697。其他之方法包含如下研究者所提出之方法：

El-Geundi, M.S., 1991. Color removal from textile effluents by adsorption techniques. Wat. Res. 25, 271-273。

Hu, T.L., 1996. Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera. Wat. Sci. Tech. 34, 89-95。

Low, K.S., Lee, C.K., 1997. Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes. Bioresource Tech. 61, 121-125。

Namasivayam C., Prabha, D., Kumutha, M., 1998. Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. Biores. Technol. 64, 77-79。

Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lin, M.C., Chien, S.F., Sun, H.F., Hsieh, M.F., 2001。

Adsorption of acid dye onto activated carbon prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl_2 activation. *Chemosphere*. 45, 51-58.

Aksu, Z., 2001. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. *Biochem. Eng. J.* 7, 79-84.

然而,利用上述所陈技术之吸附剂吸附效果无法达到吾人之期望,部分之吸附能力约为 200-600g/kg 以及有些甚至低于 50g/kg。目前期待可以发展具有较高吸附能力之方法或制程。

几丁质(chitin)与几丁聚醣(chitosan)之用途十分广泛,其中几丁聚醣可降低废水之重金属以减少污染,并有效降低废水之悬浮固体。几丁聚醣(chitosan)为一种聚葡萄糖胺(β -poly-D-glucosamine)之线性聚合物,因具有胺基以及氢氧基两种官能基,故亦具亲水性以及化学活性。目前许多研究便是注意在将几丁聚醣作为废水处理之染料吸附剂。除此之外,几丁聚醣适合做酵素固定及亲和吸附,其他特征包含生物相容性、可生物自然分解以及抗菌特性,如可以抑制霉菌生长作为防腐剂。在中性之水溶液中,使用几丁聚醣可以展现强大之吸附能力,吸附效果约为 1000-1100g/kg,如文献所述,参阅 Kumar, M.N.V.R., 2000. A review of chitin and chitosan applications. *React. & Funct. Polym.* 46, 1-27.

在酸性溶液中,几丁聚醣(chitosan)之胺基十分容易被阳离子化,而吸引阴离子。所以研究在低于 pH 7 下几丁聚醣之染料结合能力是一重要之课题,因为醋酸(acetic acid)经常被用作为染色制程之促进剂,在此情形下,染料溶液之 pH 值经常调至 3 至 4 左右。几丁聚醣(chitosan)在低于 pH5.5 以下会溶解成胶质而无法发挥其作用。基于几丁聚醣在酸性溶液中易溶解特性,因此,在酸性介质中通常限制了几丁聚醣作为吸附剂用以去除染料、金属离子之使用范围。

为了在酸性溶液中稳定几丁聚醣,一些交联化试剂便被采用,如先前技术所揭露,请参阅 Wei, Y.C., Hudson, S.M., Mayer, J.M., Kaplan, D.L., 1992. The crosslinking of chitosan fibers. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 30, 2187-2193. Zeng, X.F., Ruckenstein, E., 1996. Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 4169-4175。交联化几丁聚醣不溶解于酸性溶液中, Yoshida 等人使用 Denacol EX841 作为交联化之试剂在酸性溶液中对 Acid Orange II(酸性染料 pH 约为 3 至 4)有高吸附能力约为 1200-1700g/kg。

因此,目前急需一种可以使用在酸性环境下具有超高吸附能力之吸附染料之方法。

发明内容

本发明的目的是提供一种吸附染料之方法。

本发明之再一目的为提供一种可以应用于酸性环境下利用交联化几丁聚醣圆珠(cross-linked chitosan beads)吸附酸性溶液中染料之方法。

本发明之次一目的为提供一种利用 epichlorohydrin (ECH)用以得到高吸附能力(1600-1900g/kg)之交联化几丁聚醣圆珠(cross-linked chitosan beads), 可以应用于酸性环境低于 pH 值 3 以下, 用以吸附酸性溶液中染料之方法。

为实现上述目的, 本发明采取以下设计方案: 一种以交联化几丁聚醣圆珠吸附染料之方法, 该方法至少包含下列步骤:

提供几丁聚醣并将该几丁聚醣溶解以形成几丁聚醣溶液;

形成几丁聚醣圆珠, 将所备制之上述几丁聚醣溶液与三聚磷酸盐(TPP; tripolyphosphate)溶液混合以利于形成离子性交联几丁聚醣圆珠; 及

将上述离子性交联几丁聚醣圆珠产生化学交联化反应以形成交联化几丁聚醣圆珠, 其中包含加入氢氧化钠与交联剂, 之后振荡此溶液于摄氏温度 25-55 度间之水槽中第一时段; 及

可以将上述交联化之几丁聚醣圆珠置于具有染料之溶液中以利于吸附该染料。

上述之几丁聚醣溶解于醋酸中。

完成上述几丁聚醣溶解于酸性溶液后, 将混合溶液静置约第二时段。

上述第二时段至少约为 6 小时。

上述几丁聚醣溶液与上述三聚磷酸盐(TPP; tripolyphosphate)溶液混合后静置约第三时段。

上述第三时段至少约为 4 小时。

产生上述之交联剂包含 ECH (epichlorohydrin)。

产生上述之交联剂包含 GA(glutaraldehyde)。

产生上述之交联剂包含 EGDE(ethylene glycol diglycidyl ether)。

上述第一时段至少约为 6 小时。

上述几丁聚醣圆珠可适用于酸性或中性溶液中以吸附反应性染料、酸性染料或直接性染料。

一种形成几丁聚醣圆珠之方法, 该方法至少包含下列步骤:

将几丁聚醣溶解于醋酸中以形成几丁聚醣溶液, 再将上述几丁聚醣溶液静置;

将所备制之上述几丁聚醣溶液与三聚磷酸盐(TPP ; tripolyphosphate)溶液混合以利于形成离子性交联之几丁聚醣圆珠;

其中上述几丁聚醣溶液与上述三聚磷酸盐(TPP ; tripolyphosphate)溶液混合后静置约一时段。

上述静置时段至少约为 4 小时。

上述几丁聚醣圆珠可适用于酸性或中性溶液中以吸附反应性染料、酸性染料以及直接性染料。

一种形成交联化几丁聚醚圆珠之方法，该方法至少包含下列步骤：

将几丁聚醚溶解于醋酸中以形成几丁聚醚溶液，再将上述几丁聚醚溶液静置；

将所备制之上述几丁聚醚溶液与三聚磷酸盐(TPP ; tripolyphosphate)溶液混合以利于形成离子化交联几丁聚醚圆珠；

其中上述几丁聚醚溶液与上述三聚磷酸盐(TPP ; tripolyphosphate)溶液混合后静置约第一时段以形成离子化交联几丁聚醚圆珠；

将上述离子化交联之几丁聚醚圆珠产生化学交联化反应以形成交联化之几丁聚醚圆珠，其中包含加入氢氧化钠与化学交联剂，之后振荡此溶液于摄氏温度 25-55 度间之水槽中第二时段。

产生上述之化学交联剂包含 ECH (epichlorohydrin)。

产生上述之化学交联化包含 GA(glutaraldehyde)。

产生上述之化学交联剂包含 EGDE(ethylene glycol diglycidyl ether)。

上述几丁聚醚圆珠可适用于酸性或中性溶液中以吸附反应性染料、酸性染料以及直接性染料。

一种几丁聚醚圆珠吸附剂，其特征在于：以交联化几丁聚醚备置，其中交联剂选用 ECH 、GA、EGDE 之一，上述几丁聚醚圆珠吸附剂可适用于酸性或中性溶液中以吸附反应性染料、酸性染料或直接性染料。

几丁聚醚圆珠吸附剂之平均直径大于 680 微米。

本发明的优点是：本发明揭露一种以几丁聚醚圆珠吸附染料之方法，该方法至少包含下列步骤：提供几丁聚醚并将几丁聚醚溶解于醋酸中以形成几丁聚醚溶液；其中完成上述几丁聚醚溶解于酸性溶液后，将混合溶液静置约 6 小时；将所备制之上述几丁聚醚溶液与三聚磷酸盐(TPP; tripolyphosphate)溶液混合，与上述 TPP (tripolyphosphate)溶液混合后静置约 4 小时以利于形成离子性交联之几丁聚醚圆珠；将上述几丁聚醚圆珠产生化学交联化反应以形成交联化几丁聚醚圆珠，其中包含加入氢氧化钠与交联化试剂，之后振荡此溶液于摄氏温度 25-55 度间之水槽中 6 小时；及可以将上述交联化之几丁聚醚圆珠置于具有染料之溶液中以利于吸附该染料。其中产生上述之交联化试剂包含 ECH(epichlorohydrin)、GA(glutaraldehyde)或 EGDE(ethylene glycol diglycidyl ether)。

附图说明

图 1 为本发明之吸附染料流程

图 1A 为 RR189 之化学结构

图 2 为以不同交联化试剂对几丁聚醚分子比所呈现之吸附 RR189 之吸附能力效果，几丁聚醚颗粒大小约为 2.3 至 2.5mm，温度约摄氏 30 度，溶液酸碱值约为 3.0

图 3 为利用不同分子量之几丁聚糖所得到之吸附能力(吸附染料 RR189), 显示几丁聚糖之分子量及去乙酰化(deacetylation)程度对吸附能力之影响很小

图 4 为于温度摄氏 30 度, 酸碱值 3.0 使用不同大小颗粒之交联化几丁聚糖吸附染料 RR189 之效果, 另亦使用未交联化之几丁聚糖(酸碱值 6.0)

图 5 显示为染料 RR189 不同初始浓度对在摄氏温度 30 度, 酸碱值 3.0 下交联化几丁聚糖吸附动态之影响

图 6 显示温度对于染料吸附之影响, 其于酸碱值 3.0 以交联化几丁聚糖吸附初始染料浓度为 4330 克/立方米之染料 RR189。

图 7 为在摄氏温度 30 度以及初始染料浓度 4571 克/立方米时, 酸碱度对几丁聚糖吸附染料之影响, 此实施例采用 RR189, 然并非限定本发明之吸附对象。

图 8 为如图 7 相同之条件下, 显示使用交联化几丁聚糖圆珠(pH 1 至 9)48 小时之吸附能力

图 9 显示在摄氏温度 30 度以及初始染料浓度 4571 克/立方米时、酸碱度为 1.0 时, 干式以及湿式两者型态之交联化几丁聚糖圆珠之吸附染料之能力

具体实施方式

本发明是关于一种染料吸附之方法, 特别是将几丁聚糖形成软圆珠置于 TPP 溶液 4 小时氢氧化钠以及乙醇混合 24 小时。并利用交联化试剂包含 GA(glutaraldehyde)、EGDE (ethylene glycol diglycidyl ether) 或 ECH(epichlorohydrin)作为试剂完成化学之交联化(cross linking)。本发明之方法将如下述:

备制几丁聚糖

首先先行备制几丁聚糖, 例如可以采用下列成分之几丁聚糖, 然其只作一说明, 非用以限定本发明之范围与精神。

几丁聚糖: α 型, 去乙酰化(deacetylation)程度: 84.5% 至 85.5%, 95%; 分子量: 150000, 200000, 220000, 400000, 600000。

试剂: ECH (大于 98%)、GA(50%)、EGDE(50%)及 TPP(大于 98%)。

使用商业活性染料 189, 如 RR189, C.I.18210 作为吸附之实施例。第一图 A 显示为 RR189 之化学结构, 用以调整 pH 值之缓冲溶液包含醋酸钠(sodium acetate-3-hydrate; wt. > 99%, RDH) and 醋酸 acetic acid (ACS grade, TEDIA)。

备制几丁聚糖圆珠

备制几丁聚糖圆珠之步骤为本发明之精神, 其中包含之步骤如下(如图 1 所示):

- 1、几丁聚糖溶解
- 2、圆珠成形
- 3、以及化学交联化

以下所陈之数据或物理或化学量指用以作为一实施例非用以限定本发明, 将几丁聚醣溶解于醋酸溶液, 例如可以采用 10 克之几丁聚醣溶解在体积 300 立方公分, 重量百分比 5% 之醋酸溶液中, 换言之几丁聚醣: 醋酸溶液 1: 30。再将此水溶液以强烈搅拌过夜稀释至 1.0dm^3 。之后, 静置 24 小时。

由步骤 1 所备制之几丁聚醣溶液灌注至具有微移液管尖之滴定管中, 之后自滴定管中滴入 10 立方公分几丁聚醣溶液到重量百分比为 1%~10% 容积为 100 立方公分之 TPP 水溶液中 200。值得注意的是, 几丁聚醣溶液: TPP 水溶液约为 1 比 10, 上述之物理量只做一实施例, 非用以限定本发明。在成珠过程中, 利用离子化交联化试剂 TPP 强化几丁聚醣圆珠之结构。此优点包含由于在酸性溶液中介于 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ (TPP) 与酸化后之几丁聚醣之 $-\text{NH}_3^+$ 官能基间之离子吸引造成更刚性之圆珠。此点将强化几丁聚醣之机械性强度。形成圆珠之时间由先前技术所需之 24 小时降低为 4 小时, 主因先前技术使用氢氧化钠试剂。再者, 经由交联化以及干燥化之几丁聚醣圆珠将具有较硬及较小之球状体, 其有利于包装以及运送。当利用本发明成珠之几丁聚醣浸泡于水中将恢复原先之尺寸, 而先前技术以 NaOH 制作之方式于交联化以及干燥化后将剥落成片。

依据上步骤可以形成几丁聚醣圆珠, 将其静置于 TPP 水溶液中 210 四小时, 可以利用滴管之口径大小控制几丁聚醣圆珠直径。之后将几丁聚醣圆珠过滤出来以去离子水加以清洗, 最后储存于蒸馏水中备用 220。一般可以备制直径约为 2.3-2.5mm、2.5-2.7mm、3.5-3.8mm 各种尺寸之湿式未交联化几丁聚醣圆珠(wet non-cross-linked chitosan beads)。

下一步骤乃将上述之湿式未交联化之几丁聚醣圆珠产生化学交联化反应。举一实施例而言, 可以将湿的未交联几丁聚醣圆珠(包含相当于 0.1 克干的几丁聚醣), 与 50 立方公分 1 莫耳氢氧化钠溶液置放于 125 立方公分之锥形瓶中 300。接着, 交联剂 ECH (大于 98%) 或是 GA(50%) 或是 EGDE(50%) 加入上述溶液中 310, 之后振荡此溶液于摄氏 25-55 度之水槽中六小时 320。

在此步骤中可以得到不同交联化试剂/几丁聚醣之莫耳比例, 如交联化比例 0.174, 0.348, 0.532, 0.697, 0.871。之后将几丁聚醣圆珠过滤出来以去离子水加以清洗 330, 最后储存于蒸馏水中备用, 如此得到湿式交联化几丁聚醣圆珠。可用于染料废水之吸附 340。

以染料 RR189 作为利用本方法所将吸附之对象, 其化学结构示之于图 1A, 先行将染料溶解于去离子水中以得到所需要之浓度。利用醋酸(acetic acid)/醋酸盐(acetate)做为缓冲溶液用以调整染料溶液之酸碱值。于平衡吸附等温(equilibrium adsorption isotherm)实验中, 将几丁聚醣圆珠(0.1 克干几丁聚醣)置入 50 立方公分之染料溶液中, 几丁聚醣颗粒大小约为 2.3 至 2.5mm。将其置于可以控温之水槽中, 控制温度至摄氏 30 度并振荡约五天。可以使用浓的氯化氢调整

酸碱值至 1 至 2, 或使用氢氧化钠调整酸碱值至 9。此实施例采用波长 534nm 紫外光测其吸收值, 将酸碱值调至 6。方程式(1)为计算平衡时之吸附量 q_e (g/kg):

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (1)$$

其中 C_0 与 C_e 分别为初始与平衡时之溶液浓度, V 为溶液之体积(立方米), W 为几丁聚糖所使用之量(公斤)

图 2 所示为以不同交联剂对几丁聚糖莫耳比所呈现对 RR189 之吸附能力效果, 几丁聚糖颗粒大小约为 2.3 至 2.5mm, 温度约摄氏 30 度, 溶液酸碱值约为 3.0。由图中所知, 最大之平衡吸附能力(equilibrium adsorption isotherm) q_e (g/kg) 对 ECH, GA, EGDE 而言分别为莫耳比 0.871, 0.174, 0.871。使用 ECH 最大之吸附能力分别高于使用 GA 或 EGDE 达 69% 以及 83%。主要因为不同之官能基涉及化学交联化。ECH 主要藉由几丁聚糖之氢氧基以连结几丁聚糖, 而 GA 及 EGDE 主要连结几丁聚糖之 $-NH_2$ 基。因此, GA 及 EGDE 在几丁聚糖上面降低了藉由静电吸引染料 RR189 阴离子之主要吸附位置($-NH_3^+$)。因此本发明采用试剂 ECH 作为本方法之交联剂。

图 3 所示为利用不同分子量之几丁聚糖所得到之吸附能力(吸附染料 RR189), 该图显示几丁聚糖之分子量以及去乙酰化(deacetylation)程度对吸附能力之影响不大。当然其他分子量之几丁聚糖亦可以采用。可认知的系为其它变化并未脱离本发明所揭示之精神。

图 4 显示于温度摄氏 30 度, 酸碱值 3.0 使用不同颗粒之交联化几丁聚糖吸附染料 RR189 之效果, 另亦使用未交联之几丁聚糖(酸碱值 6.0)。其中显示于酸碱值 3.0 时, 其交联之几丁聚糖饱和吸附量约为 90% 高于酸碱值 6.0 未交联之几丁聚糖。依据本发明之方法所形成之交联化几丁聚糖不仅在低于酸碱值 5.5 以下不溶, 且大大增加吸附染料 RR189 之能力。图 4 也显示在较小之平衡染料浓度 C_e ($<400g/m^3$) 时, 随着几丁聚糖圆珠直径之增加其吸附能力随之轻微降低。而在较高之 C_e ($1500-2000g/m^3$) 则较为接近。图 4 显示随者圆珠直径之减小, 达到平衡之时间也降低。因此在较佳实施例中本发明建议之圆珠直径约为 2.3 至 2.5mm。

平衡等温吸附(equilibrium adsorption isotherm)为描述溶质与吸附剂间之特性, 一般使用所谓之 Langmuir isotherm 或 Freundlich isotherm 用以定义吸附能力。表一所示为 Langmuir isotherm 以及 Freundlich isotherm 参数, 表中显示利用三种不同之尺寸之几丁聚糖颗粒吸附染料 RR189, 其中最大单层吸附能力以 Langmuir isotherm 计算约为 1802 至 1840g/kg。

Langmuir isotherm, 表示如下:

$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e} \quad (2)$$

其中, $Q(g/kg)$ 为高平衡染料浓度(high equilibrium dye concentration) C_e 时每单位几丁聚醣重之单层最大染料吸附量, b 为 Langmuir 常数, 与结合位置之亲和力(affinity)有关。 Q 代表当表面全部覆盖染料分子时, 实际上限吸附能力。 Q 与 b 可以藉由计算 C_e/q_e 对 C_e 直线之斜率及截距(intercept)得到。

Freundlich isotherm, 表示如下:

$$q_e = Q_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

其中, Q_f 代表吸附能力之概略指标, $(1/n)$ 代表吸附之强度。指数 $(1/n)$ 之大小给予吸附倾向之指标。当 n 大于 1 时, 代表偏向有利于吸附之条件(参阅 McKay, G., Blair, H.S., Gardner, J.R., 1982. Adsorption of dyes on chitin- I: Equilibrium studies. J. App. Poly. Sci. 27, 3043-3057), 可以利用 $\ln(q_e)$ 对 $\ln(C_e)$ 线性图决定 Q_f 以及 $(1/n)$ 。

有关本发明之优异特性可以参阅表二, 其中显示利用各种不同之方法所得之最大单层吸附能力(g/kg), 其中利用本发明之方法最佳, 换言之为使用以 TPP 做为试剂所形成之几丁聚醣圆珠。如上所述, 藉由本发明所制成之交联化几丁聚醣圆珠具有较佳之刚性, 不若以氢氧化钠制作之软性。而先前技术以 NaOH 制作之方式于交联化以及干燥化后将剥落成片。

为了解吸附之机制, 假第一级吸附(pseudo first order adsorption)、假第二级吸附(pseudo second order adsorption)以及内粒子(intra-particle)扩散模型被用来测试动态实验数据。Lagergren 之第一级速率式给定为(参阅 Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24, 1-39):

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

其中, q_e 及 q 分别为在平衡以及时间 t 时之吸附剂之吸附量。 k_1 为第一级吸附(1/分钟)之速率常数。 $\log(q_e - q)$ 对 t 作图之斜率决定第一级速率常数 k_1 。

第二级动能模型给定为(参阅 McKay, G., Ho, Y.S., 1999b. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem. 34, 451-465):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

及

$$h = k_2 q_e^2 \quad (6)$$

其中, k_2 为第二级吸附(公斤/分钟 \times 公克)之速率常数, 以及 h 为初始吸附率(initial adsorption rate; g/kg \times min)。 t/q 对 t 图之斜率以及截距决定第二级速率常数 k_2 以及 q_e 。

粒子内(intra-particle)扩散模型如下:

$$q = k_i t^{0.5} \quad (7)$$

其中, k_i 为粒子内扩散速率常数(gkg $^{-1}$ min $^{-0.5}$)。为 q 对 $t^{0.5}$ 作图直线部分之斜率。

初始染料浓度之影响:

图 5 显示为染料 RR189 浓度对在摄氏温度 30 度, 酸碱值 3.0 下交联化几丁聚糖吸附动态之影响。初始染料之浓度增加导致几丁聚糖吸附染料之能力增加。对于初始染料浓度分别为 5096 以及 1910 克/立方米十小时之吸附能力高于初始浓度 1999 克/立方米之吸附量分别为 72% 以及 54%。其意味染料初始浓度对于交联化几丁聚糖吸附扮演重要之角色。表三显示的系为以假第一级吸附(pseudo first order adsorption)、假第二级吸附(pseudo second order adsorption)以及粒子内(intra-particle)扩散模型对于不同初始染料浓度之速率常数。假第二级吸附模型之相关系数(correlation coefficient) R^2 具有十分高之数值大于 0.998。表三之结果也显示速率常数(rate constant)、初始吸附率(initial adsorption rate)、以及平衡吸附能力(equilibrium adsorption capacity)系为染料初始浓度之方程式。假第二级吸附模型中, 随着初始染料浓度由 1910 增加至 2900 克/立方米, 最后至 5096 克/立方米, 其随浓度增大而递增。而计算之平衡吸附能力($q_{e,cal}$)则随着初始染料浓度增加而增加。于初始浓度 5096 克/立方米及 2900 克/立方米之平衡吸附能力($q_{e,cal}$)分别高于在初始浓度为 1910 克/立方米之平衡吸附能力达 54% 以及 93%。

温度影响:

图 6 显示温度对于染料吸附之影响, 其于酸碱值 3.0 以交联化几丁聚糖吸附初始染料浓度为 4330 克/立方米之染料 RR189。图中显示温度之增加导致初始吸附率之增加, 但是在六小时不论温度为多少, 其吸附能力相当。一般正常废水温度变化不至于对整个去除染料颜色能力有太大之影响。表三也显示了利用上述三种不同之模型计算之速率常数。假第二级吸附模型具有较高之相关系数(correlation coefficient) R^2 数值大于 0.997。其计算之平衡吸附能力符合实验之平衡吸附能力。其显示染料吸附过程之机制主要受到假第二级吸附模型之支配与影响。在六小时时, 温度摄氏 30、40 以及 50 度之吸附能力(q_t)分别达到其预估平衡吸附值之 83%、90% 以及 96%, 也就是说明了随着温度之增加而缩短了达到

平衡点之时间。其主要原因系为较高之温度增加反应速率且降低粒了之密度，此现象形成较易使染料分子扩散。于假第二级吸附模型中，随着温度由摄氏 30 度增加至 50 度，速率常数与初始吸附率显著地增加。于温度 40 以及 50 度之速率常数分别为在温度 30 度之 4.66 倍以及 1.76 倍。计算之平衡吸附能力($q_{e,cal}$)也伴随温度之增加而递减，在摄氏温度 30 及 40 度之计算之平衡吸附能力($q_{e,cal}$)分别大于温度 50 度时之平衡吸附能力达 18% 以及 9%，。

热力学参数如自由能变化(ΔG^0)、焓变化(ΔH^0)以及熵变化(ΔS^0)系受到下列方程式所决定：

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (9)$$

$$\log K_c = \frac{\Delta S^0}{2.303R} - \frac{\Delta H^0}{2.303RT} \quad (10)$$

K_c 为平衡常数， C_{Ae} 系为在平衡点时，每立方米溶液被吸附剂吸附之染料量， C_e 为溶液中染料之平衡浓度。 T 为溶液温度(凯式温度)，以及 R 为气体常数。(ΔH^0) 以及熵变化(ΔS^0) 系藉由 $\log K_c$ 对 $1/T$ 之 van't Hoff 图之斜率以及截距来决定。结果显示于表四(由表三中之假第二级模型之平衡吸附能力可以得到 C_{Ae})，自由能变化(ΔG^0) 之负值表示交联化几丁聚醣对染料之吸附系为自发性的(spontaneous)。焓变化(ΔH^0) 之负值表示此吸附为放热反应，熵变化(ΔS^0) 之负值表示在以交联化之几丁聚醣对染料之吸附过程在固态与溶液介面之乱度减少。

假第二级反应之速率常数与温度倒数之关系可用 Arrhenius 方程式描述如下。

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right) \quad (11)$$

其中 k 为吸附之速率常数， k_0 为温度之独立因子($\text{kgg}^{-1}\text{min}^{-1}$)， E_{ad} 系为吸附所需之活化能(J/mol)。 k_0 以及 E_{ad} 系藉由 $\ln(k)$ 对 $1/T$ 图之斜率以及截距得到，结果显示于表四。因此， k 与 T 之关系可以以 Arrhenius 形式表示：

$$k = 8.107 \times 10^7 \exp\left(\frac{-75.708 \times 10^3}{8.314T}\right) \quad (12)$$

吸附活化能 E_{ad} 与脱附(desorption)活化能 E_{de} 之关系可以利用以下关系表示：

$$\Delta H^0 = E_{ad} - E_{de} \quad (13)$$

依据表四之数据, 脱附之活化能 E_{de} 估计约为 128.656kJ/mol, 其数据可以表示自交联化几丁聚醣表面被吸附之染料, 如 RR189, 脱附至溶液中之困难度。

酸碱度之影响:

图 7 在摄氏温度 30 度以及初始染料浓度 4571 克/立方米时, 酸碱度对几丁聚醣吸附染料之影响, 此实施例采用 RR189, 然并非限定本发明之吸附对象。图中显示随着酸碱值之降低, 其吸附能力显著增加。如图 7 相同之条件下, 图 8 显示使用交联化几丁聚醣圆珠(pH 1 至 9)48 小时之吸附能力。溶液之酸碱值强烈地影响交联化几丁聚醣圆珠之吸附能力, 而非交联化几丁聚醣之吸附能力几乎保持不变。在交联化几丁聚醣圆珠以 pH 1.0、3.0 以及 6.0 经过 48 小时之吸附, 其吸附 RR189 之量分别高于使用未交联之几丁聚醣在 pH 6.0 下吸附量之 118%、78% 及 32%。因此, 溶液之酸碱度大大地影响使用几丁聚醣吸附染料之程度, 例如 RR189。因此本发明之方法非常适合使用于酸性之废水处理, 大大地改善先前技术不利于使用于酸性环境中之缺点。

表三显示了不同酸碱值对速率常数分别以三种模型计算所得到之结果。假第二级吸附模型具有十分高之关连性系数(correlation coefficient) R^2 数值约为 1.000。在 48 小时其计算之平衡吸附能力符合实验之平衡吸附能力。其显示染料吸附过程之机制主要受到假第二级吸附模型之支配与影响。于表三中, 其速率常数随着 pH 值之递增而递增, 而初始吸附率随 pH 值递增而递减, 在 pH 1.0 与 3.0 时相差不大。对于交联化几丁聚醣圆珠, 在 pH 值 1.0 及 3.0 之计算平衡吸附能力分别高于在 pH 值等于 6.0 时之吸附量达 66% 以及 34%。

干燥化之影响:

上述所使用之交联化几丁聚醣圆珠系为湿的, 为了解干燥之交联化几丁聚醣圆珠对于吸附能力之影响, 将干燥之交联化几丁聚醣圆珠颗粒大小在湿态为 2.3 至 2.5 毫米之直径缩小至 8.777 至 8.235 微米。第九图显示在摄氏温度 30 度以及初始染料浓度 4571 克/立方米时、酸碱度为 1.0 时, 干以及湿两者型态之交联化几丁聚醣圆珠之吸附染料之能力, 此实施例采用 RR189, 然并非限定本发明之吸附对象。图中可见湿式交联化几丁聚醣圆珠之吸附率较快于干式之吸附率, 且达到近似吸附能力之时间延迟约为 18 小时。主要因为干式几丁聚醣圆珠在开始吸附前必须花时间将其膨胀, 但是, 经过 48 小时不论是干式或湿式几丁聚醣圆珠之实验吸附能力相当。

表三显示了干式及湿式几丁聚醣圆珠速率常数, 分别以三种模型计算所得到之结果。比较关连性系数及计算之平衡吸附能力, 湿式几丁聚醣圆珠较符合以假第二级吸附模型计算之结果, 其关连性系数 R^2 数值约为 1.000。然而, 干式几丁聚醣圆珠较符合以假第一级吸附模型计算之结果, 关连性系数 R^2 数值约为 0.999。

值得注意的是本发明之几丁聚醣圆珠可适用于酸性或中性溶液中以吸附反

应性染料、酸性染料以及直接性染料。依据本发明之方法可以备置几丁聚醚圆珠吸附剂，其特征系以交联化几丁聚醚备置，其中交联剂系选用 ECH、GA、EGDE 之一，上述几丁聚醚圆珠吸附剂之平均直径大于 8.5 微米，可适用于酸性或中性溶液中以吸附反应性染料、酸性染料或直接性染料。

以上所述仅为本发明之较佳实施例而已，其旨在涵盖本发明申请专利范围之精神及范畴所含之不同与类似状态，本发明申请专利范围应以广义解释以涵盖上述所有及任何改良之类似方式或结构，本发明以较佳实施例说明如上，而熟悉此领域技艺者，在不脱离本发明之精神范围内，当可作些许更动润饰，其专利保护范围更当视后附之申请专利范围及其等同领域而定。

表 1. 在 30 C 下不同粒径之兰牟尔及夫若因立希等温吸附常数

Particle Sizes (mm)	兰牟尔			夫若因立希		
	Q (g/kg)	b (m ³ /g)	R^2	Q_f	n	R^2
pH 3.0 (已交联)						
小: 2.3~2.5	1834	0.1459	1.000	1147	15.00	0.553
中: 2.5~2.7	1840	0.0655	0.999	891	9.76	0.742
大: 3.5~3.8	1802	0.0337	0.999	865	10.06	0.722
pH 6.0 (未交联)						
小: 2.3~2.5	950	0.0606	0.995	231	4.35	0.716

表 2. 各种不同吸附剂能够吸附不同染料最大单层吸附容量之比较表

Dyes	不同吸附剂	最大单层吸附容量克/公斤	
反应性红 189	儿丁聚醚圆珠 (已交联, 三聚磷酸盐)	1802—1840	本发明
反应性红 189	儿丁聚醚圆珠 (未交联, 三聚磷酸盐)	950	本发明
反应性红 189	儿丁聚醚圆珠 (已交联, 氢氧化钠)	1642—1936	
反应性红 189	儿丁聚醚圆珠 (未交联, 氢氧化钠)	1189	
酸性橘 II	儿丁聚醚纤维 (已交联)	1226—1678	
反应性红 222	儿丁聚醚圆珠 (未交联, 氢氧化钠)	1026—1106	
反应性红 222	儿丁聚醚圆珠 (未交联, 氢氧化钠)	299—380	
反应性红 222	儿丁质	~100	
反应性红 222	活性炭	~50	
反应性兰 222	儿丁聚醚圆珠 (未交联, 氢氧化钠)	54—87	
反应性兰 145	儿丁聚醚圆珠 (未交联, 氢氧化钠)	117—179	
泰伦兰	活性炭	~160	
直接性红 84	儿丁质	44	
反应性黄 2	菌类	52—124	
反应性黄 2	活性淤泥	333	
反应性兰 2	稻壳	130	
反应性兰 2	活性淤泥	250	
反应性兰 2	泥土	260	
分散性红 1	泥煤, 火山粘土, 矿渣, 飞灰	23—50	
酸性艳兰	香蕉木髓	4—5	
酸性兰紫 17	橘子皮	20	
酸性橘 10	活性炭	2—6	

表 3. 不同初浓度、温度、PH 值及干/湿圆珠在第一、二级及粒子内扩散吸附模型中之反应速率常数 k 、平衡吸附量计算值 q_e 及实验吸附量 q_t

参数	第一级动力学模型				第二级动力学模型				粒子内扩散模型			
	q_i	k_1	$q_{e,cal}$	R^2	k_2	h	$q_{e,cal}$	R^2	k_i	R^2		
	(克/公斤)	(分 ⁻¹)	(克/公斤)		(公斤克 ⁻¹ 分 ⁻¹)	(克公斤 ⁻¹ 分 ⁻¹)	(克/公斤)		(公斤克 ⁻¹ 分 ⁻¹)		(公斤克 ⁻¹ 分 ⁻¹)	
初浓度: $t = 10$ 小时 (pH 3.0)												
(g/m ³)												
1910	941	0.0186	573	0.889	4.269×10^{-5}	42.14	995	0.998	84.77	0.979		
2900	1446	0.0116	986	0.998	2.028×10^{-5}	47.86	1536	1.000	121.41	0.980		
5096	1616	0.0139	1070	0.938	1.912×10^{-5}	70.87	1925	0.999	137.22	0.978		
温度 (°C) $t = 6$ 小时 (pH 3.0)												
30	1680	0.0161	1887	0.971	7.793×10^{-6}	31.81	2020	0.997	120.80	0.991		
40	1679	0.0221	1813	0.987	1.593×10^{-5}	55.86	1873	0.997	145.87	0.996		
50	1652	0.0340	1284	0.871	5.037×10^{-5}	148.18	1715	0.997	182.94	0.981		

表 3 (接下页)

pH	$t=48$ 小时									
	2089	0.0069	1179	0.924	1.559×10^{-5}	69.97	2119	1.000	138.52	0.966
1.0	1706	0.0083	700	0.858	2.376×10^{-5}	69.56	1711	1.000	113.06	0.993
3.0	1263	0.0028	385	0.688	2.454×10^{-5}	40.05	1278	1.000	91.43	0.978
6.0										
湿/干	$t=48$ 小时 (pH 1.0)									
	2089	0.0069	1179	0.924	1.559×10^{-5}	69.97	2119	1.000	138.52	0.966
湿圆珠	2160	0.0029	2264	0.999	9.214×10^{-7}	6.16	2585	0.952	79.42	0.961
干圆珠										

表 4. 热力学及速率常数等参数 (pH 3.0, 粒径大小 2.3-2.5 毫米, 初浓度 4330 克/米³)

温度 (°C)	热力学参数				速率常数		
	K_c	ΔG^0 (千焦耳莫耳 ⁻¹)	ΔH^0 (千焦耳莫耳 ⁻¹)	ΔS^0 (焦耳莫耳 ⁻¹ K ⁻¹)	R^2	k_0 (公斤 ⁻¹ 分 ⁻¹)	E_{ad} (千焦耳莫耳 ⁻¹)
30	13.974	-6.643					
40	6.403	-4.832	-52.948	-153.112	0.991	8.107×10^7	75.708
50	3.813	-3.594					0.977

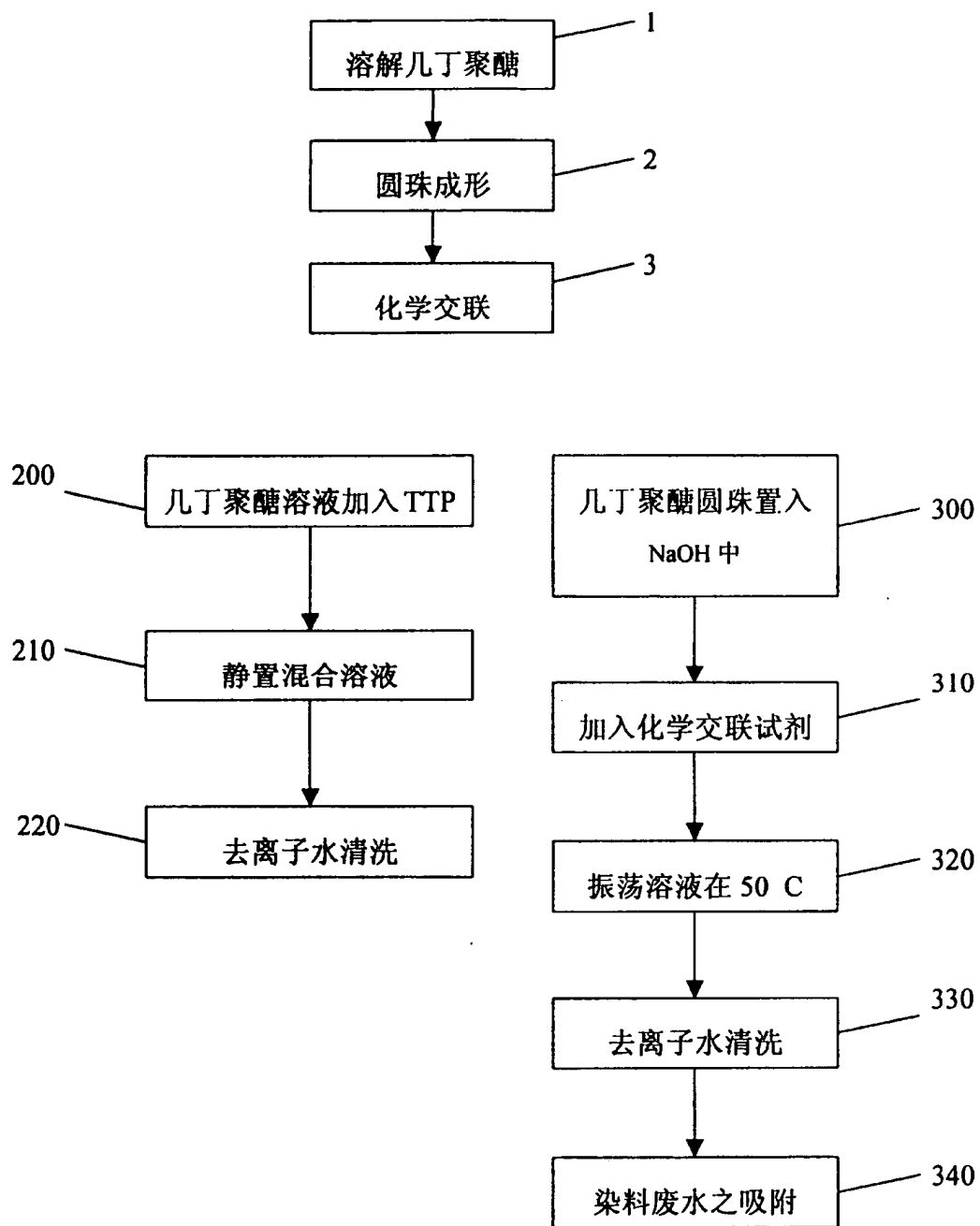


图 1

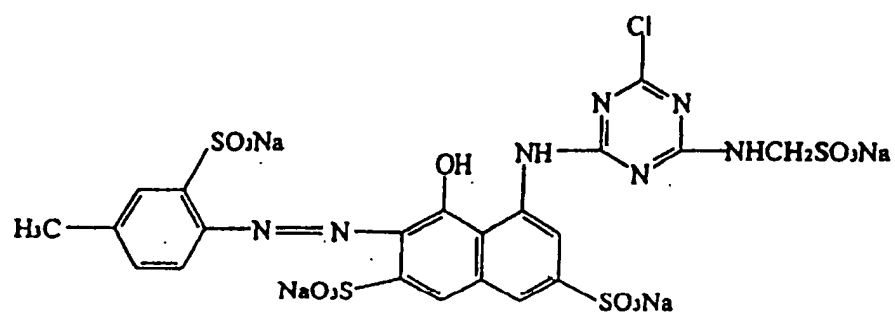


图 1A

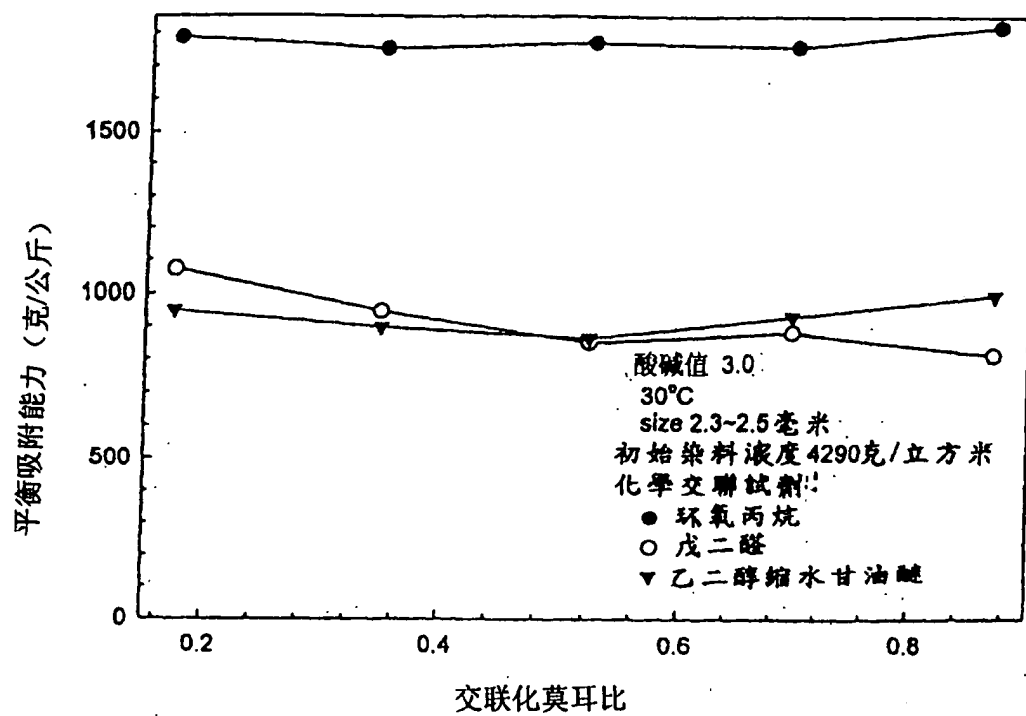


图 2

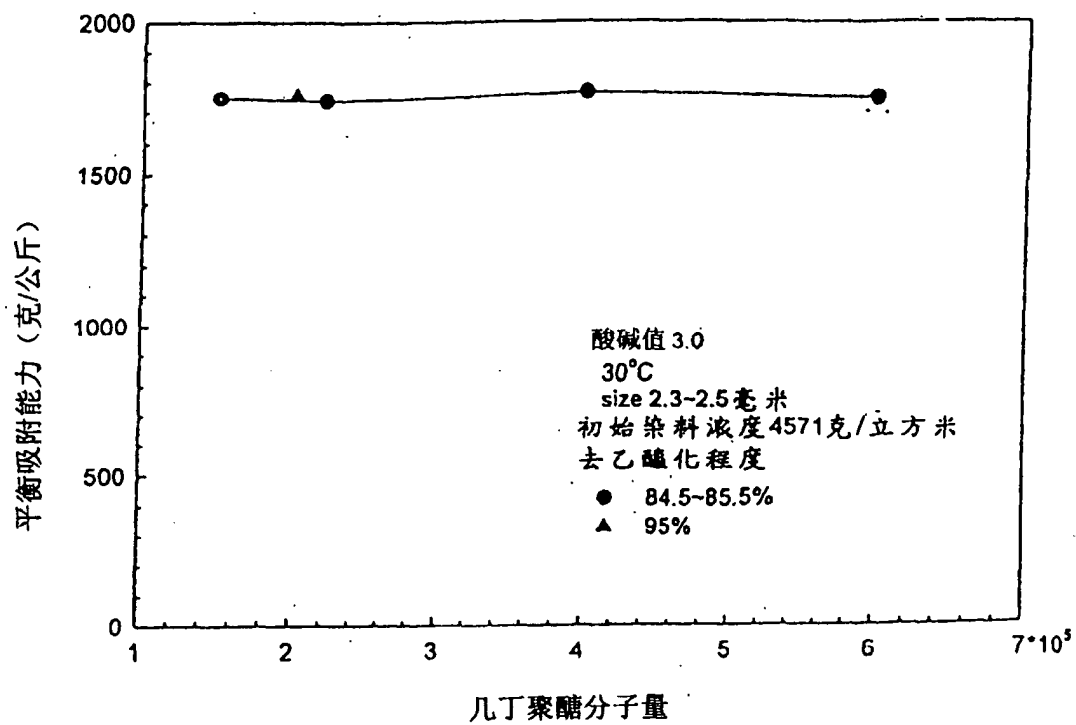


图 3

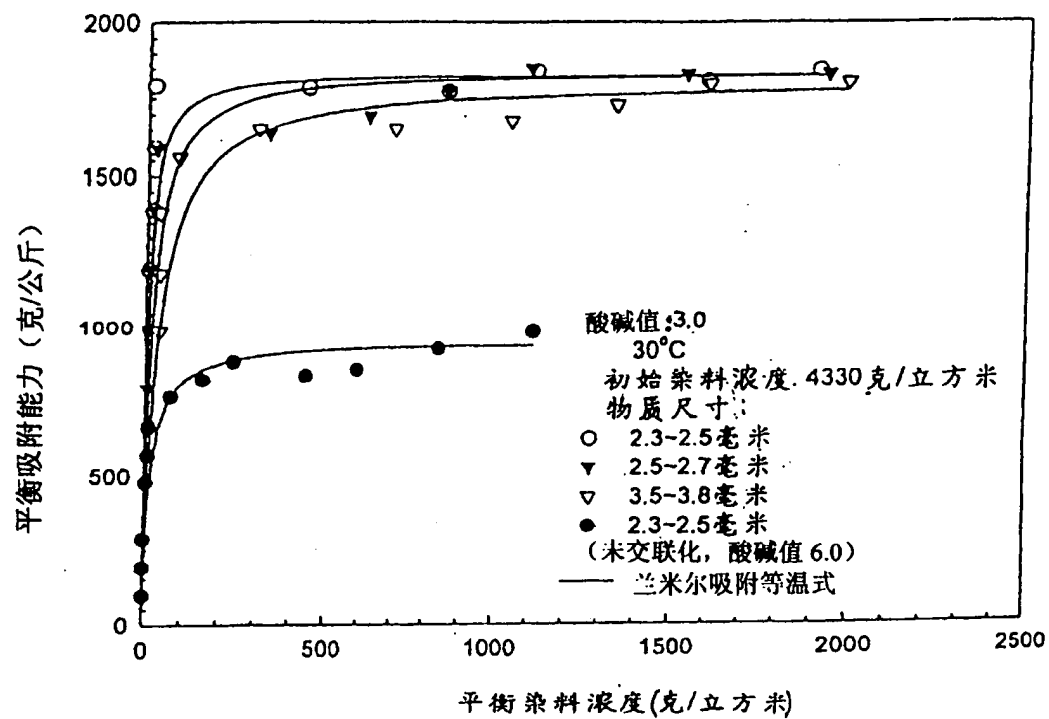


图 4

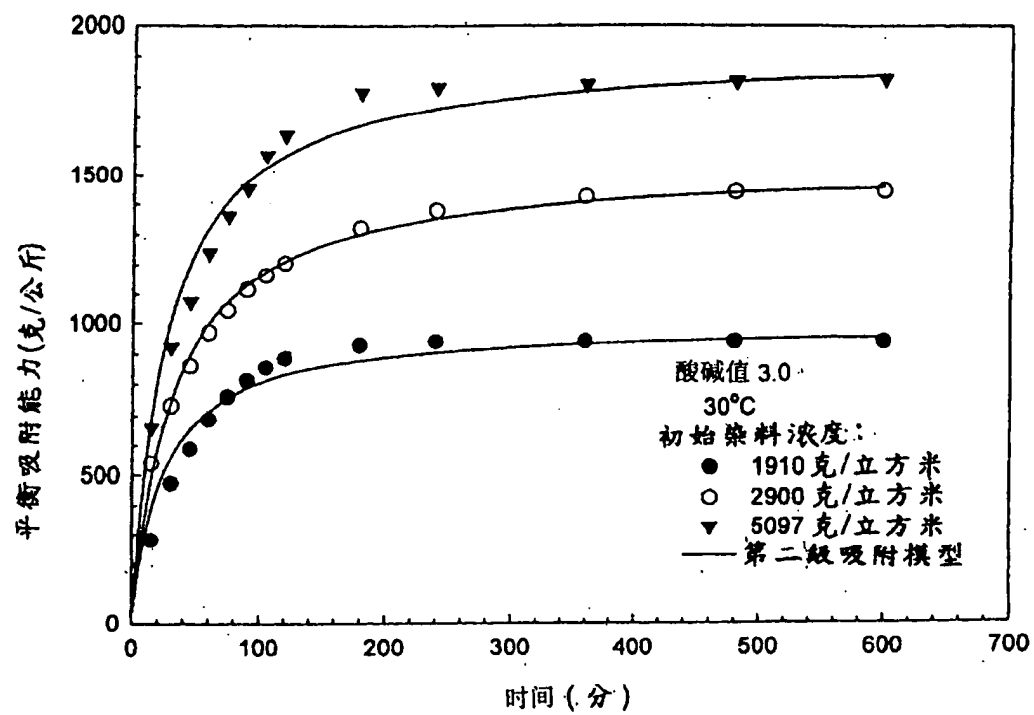


图 5

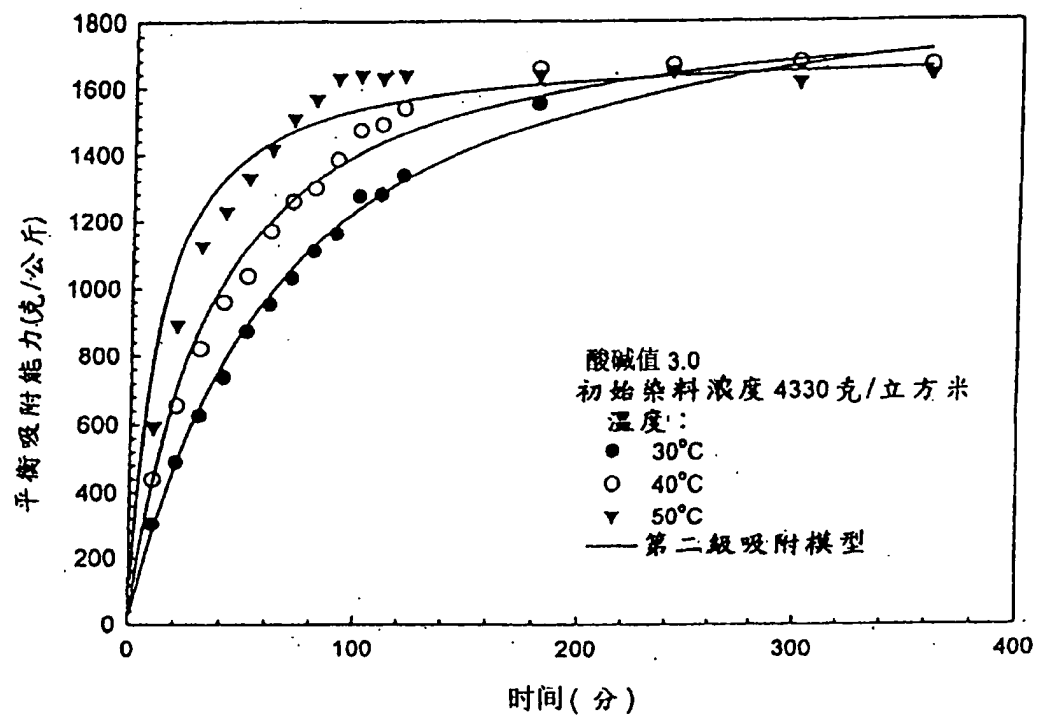


图 6

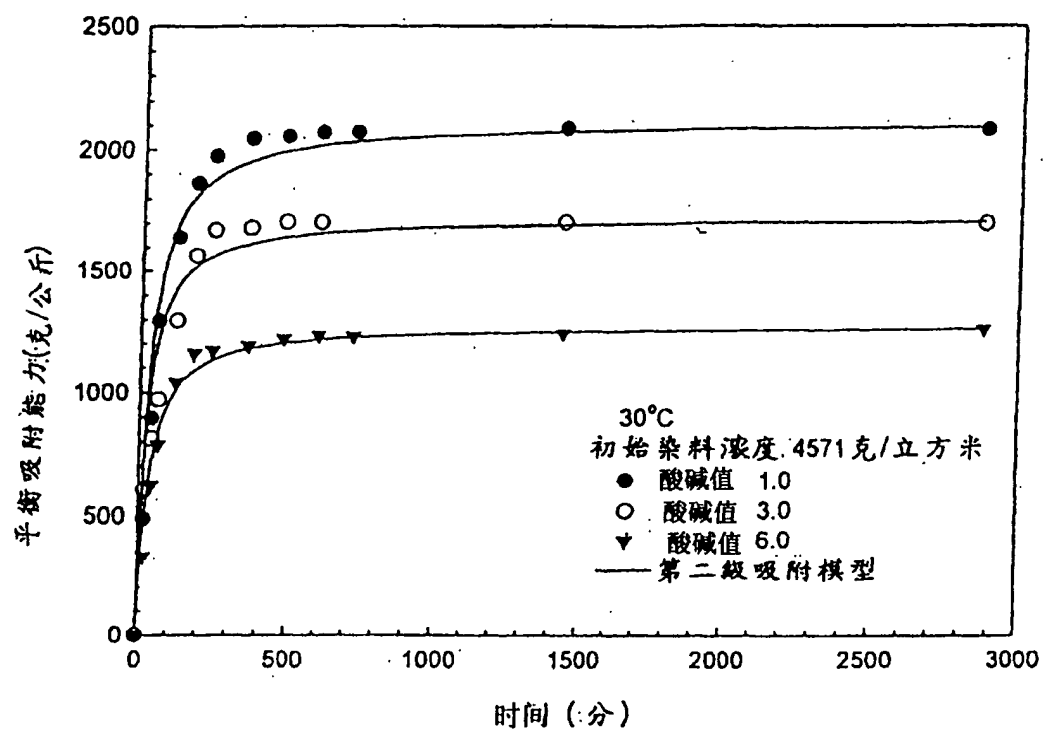


图 7

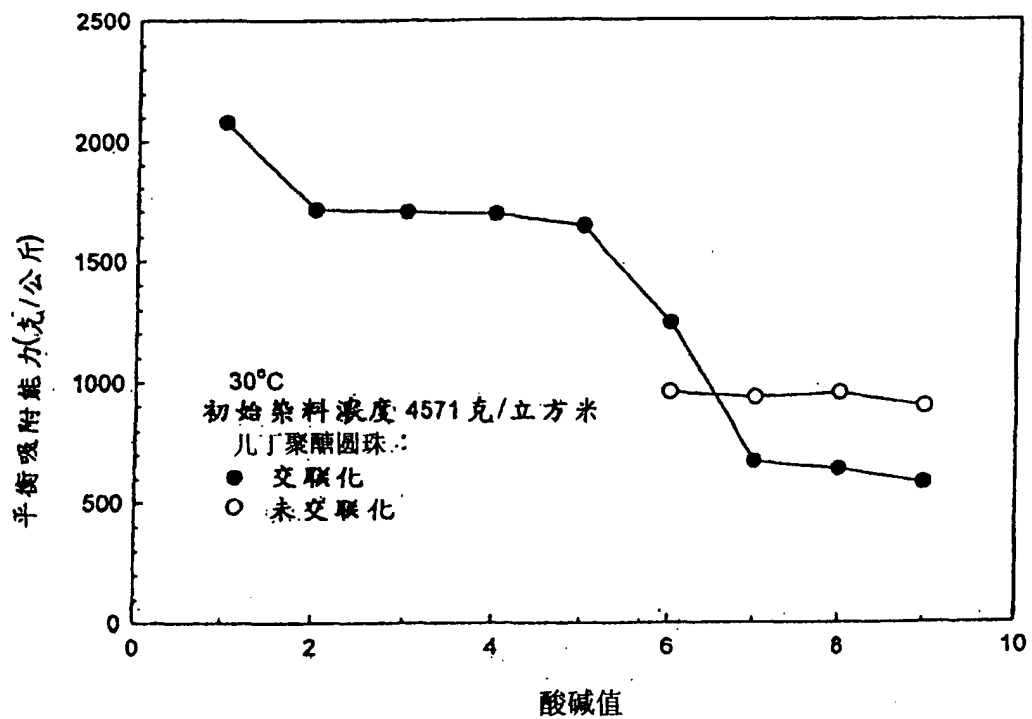


图 8

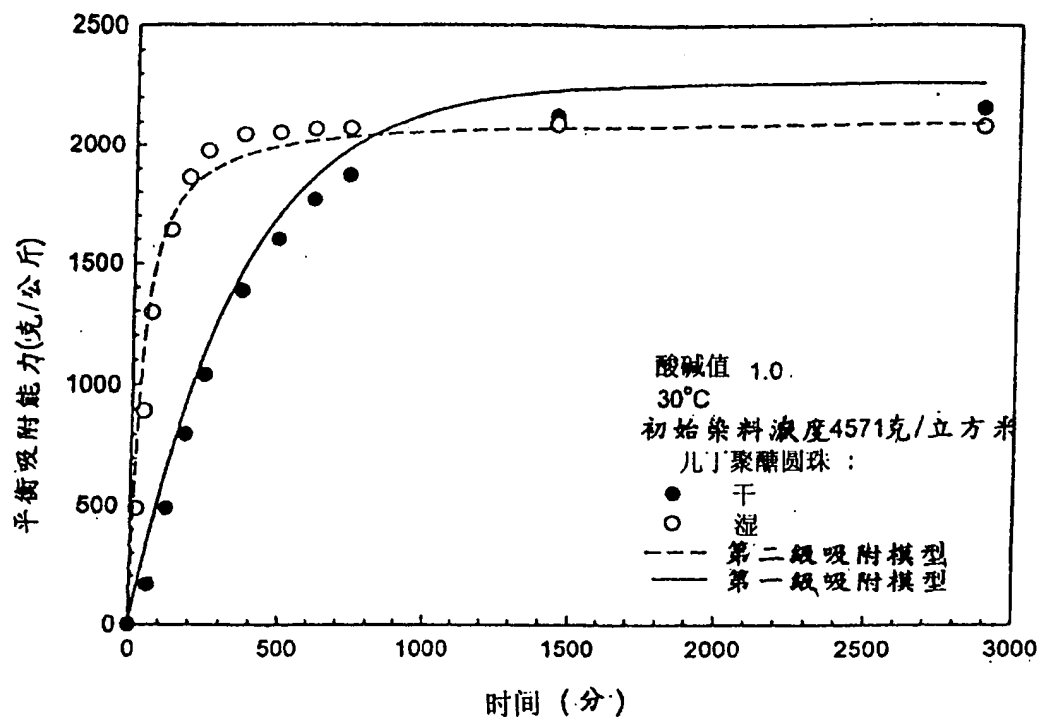


图 9